

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036995
 (43)Date of publication of application : 10.02.1998

C25D 3/56

(51)Int.Cl.

(21)Application number : 08-207683
 (22)Date of filing : 19.07.1996

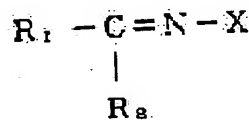
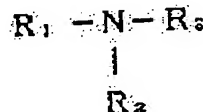
(71)Applicant : DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK
 (72)Inventor : OBATA KEIGO
 KONDO TETSUYA
 NAWAFUNE HIDEMI

(54) TIN-SILVER ALLOY PLATING BATH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve smoothness of a plated film by adding nitrate ion, amine alcohol and oxime or sulfamic acid to a tin-silver alloy electroplating soln. containing a specific complexing agent.

SOLUTION: One kind or ≥ 2 kinds of compound (s) selected from nitrate ion, amine alcohols expressed by formula I, oximes expressed by formula II or sulfamic acid are added to the tin-silver alloy plating bath not containing cyan and containing tin ion complexing agents, composed of bivalent tin ion, and ≥ 1 kind of pyrophosphate ion, gluconate ion and citric acid ion and a silver ion complexing agent composed of univalent silver ion and iodine ion. Electrical conductivity of the plating soln. is improved and bath voltage is lowered by adding an electrically conductive salt to the plating bath at need. The fluctuation of pH of the bath is reduced by adding a pH buffer thereto. Further, natural oxidation of the bivalent tin ion is suppressed by adding an antioxidant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3466824
 [Date of registration] 29.08.2003
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36995

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 5 D 3/56

C 2 5 D 3/56

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-207683

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月19日

(71) 出願人 593002540

株式会社大和化成研究所

兵庫県明石市二見町南二見21-8

(72) 発明者 小幡 恵吾

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社

大和化成研究所内

(72) 発明者 近藤 哲也

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社

大和化成研究所内

(72) 発明者 縄舟 秀美

大阪府高槻市真上町5丁目38-34

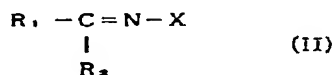
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 錫-銀合金めっき浴

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 錫-鉛はんだを代替する新規な非シアン錫-銀合金めっき浴。

【解決手段】 2価の錫イオン及び1価の銀イオンに加えて、ピロリン酸イオン、グルコン酸イオン及びクエン酸イオンから選ばれたイオンの1種又は2種以上を2価の錫イオンの錯化剤とし、ヨウ素イオンを1価の銀イオンの錯化剤として含有する溶液に、さらに、硝酸イオン及び/又はアミンアルコール類及び(又は) 下記一般式 (II)

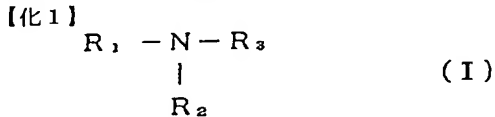


[R₁ はフェニル基、ピリジル基、スチリル基、アルキル基、アシル基又は -C(CH₃)=NOH を表し、該フェニル基、ピリジル基及びスチリル基の水素はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、メトキシ基又はニトロ基で置換されていてもよい。R₂ は水素、アルキル基又は $\phi - C(OH)H -$ (ϕ はフェニル基) を表す。X はヒドロキシル基又はスルホン酸基を表す。]

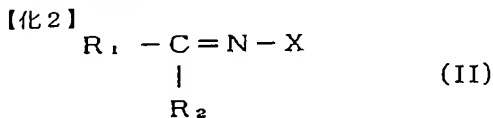
で表わされるオキシム若しくはスルファミン酸類から選ばれた化合物を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2価の錫イオン及び1価の銀イオンを含み、さらにピロリン酸イオン、グルコン酸イオン及びクエン酸イオンから選ばれたイオンの1種又は2種以上を2価の錫イオンの錯化剤とし、ヨウ素イオンを1価の銀イオンの錯化剤として含む溶液に、さらに、硝酸イオン及び／又は下記一般式(I)



【ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に、水素、メチル基、エチル基又は $(CH_2)_n - CH(R_4)(OH)$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも一つは $(CH_2)_n - CH(R_4)(OH)$ である。 R_4 は水素又はメチル基を表し、 n は1又は2の整数を表す。】で表わされるアミンアルコール類及び(又は)下記一般式(II)



【ここで、 R_1 はフェニル基、ピリジル基、スチリル基、アルキル基($C_1 \sim C_5$)、アシル基($C_1 \sim C_5$)又は $-C(CH_3)=NOH$ を表し、該フェニル基、ピリジル基及びスチリル基の水素はヒドロキシル基、カルボキシ基、アルデヒド基、メトキシ基又はニトロ基で置換されていてもよい。 R_2 は水素、アルキル基($C_1 \sim C_5$)又は $\phi - C(OH)H -$ (ここで、 ϕ はフェニル基である)を表す。 X はヒドロキシル基又はスルホン酸基を表す。】で表わされるオキシム若しくはスルファミン酸類から選ばれた化合物の1種又は2種以上を添加してなる非シアン錫-銀合金めっき浴。

【請求項2】 さらに電導塩を添加してなる請求項1記載の非シアン錫-銀合金めっき浴。

【請求項3】 さらにpH緩衝剤を添加してなる請求項1又は2記載の非シアン錫-銀合金めっき浴。

【請求項4】 さらに酸化防止剤を添加してなる請求項1～3のいずれかに記載の非シアン錫-銀合金めっき浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、錫-銀合金電気めっき浴に関し、特に、非シアン系の錯化剤によって安定化させた浴から平滑で緻密な電着物を得るために、硝酸イオン及び／又はアミンアルコール類及び(又は)オキシム若しくはスルファミン酸類を添加してなる錫-銀合金電気めっき浴に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子工業において錫-鉛を基本組成とす

10

20

30

40

50

るはんだによる接合は不可欠の技術として広く行われている。はんだ付けを迅速かつ確実に行うために、はんだ付けしようとする部品に予めはんだ付け性の良好な皮膜を施しておくことが行われるが、このはんだ付け性皮膜として錫-鉛合金めっき皮膜が一般に利用されている。しかしながら、近年、鉛の健康・環境への影響が懸念され、有害な鉛を含む錫-鉛はんだを規制しようとする考えが急速に広まりつつある。工業的な生産条件並びに使用条件という観点から勘案すると、錫-鉛はんだに代替できる特性を有するような鉛を含まないはんだはいまのところなく、日欧米を中心として研究開発が行われているところであり、錫-鉛はんだの代替として錫と銀、ビスマス、銅、インジウム、アンチモン、亜鉛などの二元或いは多元合金が候補として挙げられており、錫-銀合金も、はんだの有力な代替合金の一つである。代替はんだに対応して、はんだ付け用のめっき皮膜もまた鉛を含まないものに変更していく必要がある。これに対して、錫-銀合金めっき皮膜を得るためのめっき浴は、銀を主成分とするものは古くからあるが、錫を主成分とする非シアン錫-銀合金めっき浴は工業的に行われていない。銀単独のめっき浴としては、古くからシアン浴が用いられてきた。公害防止上好ましくないシアン浴に代わって、硝酸銀浴、スルファミン酸浴、塩化銀浴、チオシアン酸浴、チオ硫酸浴などが検討されてきたが、シアン以外の銀の錯化剤は安定度定数が小さいので、シアン浴に比べて析出物の結晶が粗く工業的な応用を満足する性能を有しなかった。最近、これらに比べて微細な粒子の析出物が得られる浴として、有機スルホン酸の銀塩とヨウ化カリウムを含むめっき浴にスルファニル酸の誘導体を添加した浴が特開平2-290993号に、コハク酸イミド又はその誘導体を錯化剤とする浴が特開平7-166391号に記載されているが、錫との合金めっきの可能性については記載されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 錫-銀合金が電気めっきによって得られること自体は、古くから知られており、シアン浴から得られているが、シアンを用いることもまた環境衛生・公害・毒劇物管理の観点から好ましくない。シアン浴以外の錫-銀合金めっき浴としては、1971年に松下はシアン-ピロリン酸混合浴(金属表面技術 22, 60(1971))から、また、1983年に久保田らは非シアン浴としてピロリン酸浴(金属表面技術 34, 37(1983))から、錫-銀合金皮膜を得ている。しかし、これらは、銀めっきの代替もしくは銀めっきの性能向上を主たる目的に開発研究されたものであり、銀を主成分とした銀-錫合金電気めっき皮膜を得るための浴であり、錫が主成分となった場合に、平滑で緻密なめっきが得られるものではなかった。錫-鉛はんだの代替としての錫-銀合金めっき皮膜は、ウィスカーの発生を抑制できるに十分な比率で銀が含まれて

3

さえいれば、コスト上の観点からできるだけ銀含有率は低い方が望ましく、おおむね20%以下の含有率のもの、特に、Sn-3.5%Agの共晶組成を中心とした組成が使用されるようになると考えられる。

【0004】このような組成の錫-銀合金めっき皮膜を得るための浴として、最近、伊勢らによって錫酸カリ-硝酸銀浴（表面技術協会第93回講演大会予講集 205（1996））、また、新井らによってピロリン酸-ヨウ化物浴（表面技術協会第93回講演大会予講集 195（1996））が報告されている。しかしながら、前者は錯化剤を含まないために銀が優先的に析出し易く、数%の含有率の錫-銀めっき皮膜を得るためには、めっき液中の銀比率を極端に低くしなければならず、工業的操業には管理上の困難を伴うものである。また、後者は、銀イオンに対する錯化剤の観点から、銀の優先析出を抑制しようとした点で前者よりも進歩した浴と考えられるが、電極表面近傍で電析反応に関与して金属の析出を抑制するとともに電析合金結晶を微細化させるような添加剤を含んでいないものであるが故に、電着物中の合金比率の電流密度依存性が大きく、この点に問題点を残しているとともに、工業上利用できるに十分微細な結晶を有した平滑で緻密なめっき皮膜ではない。

【0005】発明者らは、該問題を解決するために良好なめっき皮膜を得るための界面活性剤、添加剤を見出し、すでに特許出願を行っている（特願平8-143481号）が、複雑な形状の対象物にめっきした際に、対象物のエッジ部分において若干平滑性に欠ける問題点を残していた。

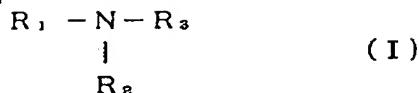
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者は、2価の錫イオンと1価の銀イオンを含み、さらに2価の錫イオンを浴中に安定に溶解保持させるための錯化剤としてピロリン酸イオン、グルコン酸イオン、クエン酸イオンの1種又は2種以上を、また1価の銀イオンを浴中に安定に溶解させるための錯化剤としてヨウ素イオンを含む溶液に、さらに、硝酸イオン及び／又はアミンアルコール類及び（又は）オキシム若しくはスルファミン酸類から選ばれた化合物の1種又は2種以上を添加することによって、めっき皮膜の平滑性、特に、めっき対象物のエッジ部分の平滑性を向上させることができることを見出し、環境・衛生・公害上問題のある錫-鉛はんだを代替する非シアン系の錫-銀合金めっきの実用化を可能とし、代替はんだ問題を解決するに至った。

【0007】発明の概要

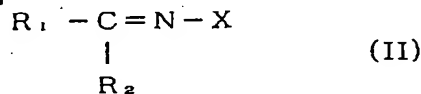
すなわち、本発明は、2価の錫イオン及び1価の銀イオンを含有し、さらにピロリン酸イオン、グルコン酸イオン、クエン酸イオンの1種又は2種以上を2価の錫イオンの錯化剤とし、ヨウ素イオンを1価の銀イオンの錯化剤とする溶液に、さらに、硝酸イオン及び／又は下記一般式（I）

【化3】



【ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に、水素、メチル基、エチル基又は $(CH_2)_n - CH(R_4)(OH)$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうち少なくとも一つは $(CH_2)_n - CH(R_4)(OH)$ である。 R_4 は水素又はメチル基を表し、 n は1又は2の整数を表す。】で表わされるアミンアルコール類及び（又は）下記一般式（II）

【化4】



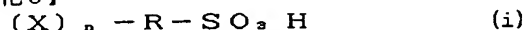
【ここで、 R_1 はフェニル基、ピリジル基、スチリル基、アルキル基（ $C_1 \sim C_5$ ）、アシル基（ $C_1 \sim C_5$ ）又は $-C(CH_3)=NOH$ を表し、該フェニル基、ピリジル基及びスチリル基の水素はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、メトキシ基又はニトロ基で置換されていてもよい。 R_2 は水素、アルキル基（ $C_1 \sim C_5$ ）又は $\phi - C(OH)H -$ （ここで、 ϕ はフェニル基である）を表す。 X はヒドロキシル基又はスルホン酸基を表す。】で表わされるオキシム若しくはスルファミン酸類から選ばれた化合物の1種又は2種以上を添加してなる非シアン錫-銀合金めっき浴を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の非シアン系錫-銀合金電めっき浴において、2価の錫化合物としては、公知のものがいずれも使用でき、例えば、酸化錫、硫酸錫、塩化錫、ホウフッ化錫、ケイフッ化錫、スルファミン酸錫、シュウ酸錫、酒石酸錫、グルコン酸錫、スルホコハク酸錫、ピロリン酸錫、1-ヒドロキシエタン-1,1-ビスホスホン酸錫、トリポリリン酸錫又は、一般式（i）及び（ii）で表される脂肪族スルホン酸の錫塩、例えばメタンスルホン酸錫、メタンジスルホン酸錫、メタントリスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸錫、或いは一般式（iii）で表される芳香族スルホン酸の錫塩、例えばフェノールスルホン酸錫、スルホ安息香酸錫などを単独又は適宜混合して使用できる。

【0009】一般式（i）

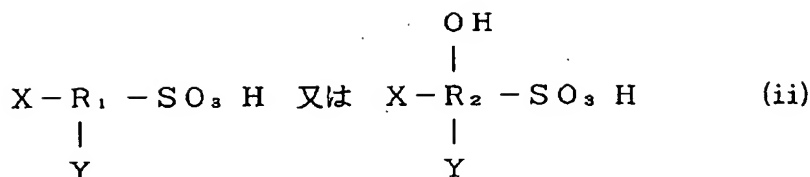
【化5】



【ここで、 R は $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を表し、 X は水素、水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、カルボキシル基又はスルホン酸基を表し、そしてアルキル基の任意の位置にあつてよく、 n は0～3の整数である。】

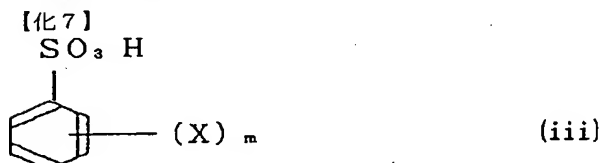
一般式（ii）

【化6】



【ここで、 R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基を表し、 R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキレン基を表し、水酸基はアルキレン基の任意の位置にあつてよく、 X は塩素及びフッ素のハロゲンを表し、アルキル基及びアルキレン基の水素と置換された塩素又はフッ素の置換数は1からアルキル基又はアルキレン基に配位したすべての水素が飽和置換されたものまでを表し、置換されたハロゲン種は1種類又は2種類であり、塩素又はフッ素の置換基は任意の位置にあつてよい。 Y は水素又はスルホン酸基を表し、 Y で表されるスルホン酸基の置換数は0～2の範囲にある。】

・一般式 (iii)



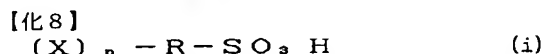
【ここで、 X は水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルデヒド基、カルボキシル基、ニトロ基、メルカプト基、スルホン酸基又はアミノ基を表し、或いは2個の X はベンゼン環と一緒にナフタリン環を形成でき、 m は0～3の整数である。】

【0010】錫化合物の使用量は、錫分として5～50*

*g/l 程度が適当であり、好ましくは10～30g/l 程度とする。

10 【0011】1価の銀化合物としては、公知のものがいづれも使用でき、例えば、酸化銀、硝酸銀、硫酸銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、安息香酸銀、スルファミン酸銀、クエン酸銀、乳酸銀、メルカプトコハク酸銀、リン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、ピロリン酸銀、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ビスホスホン酸銀、又は一般式 (i) 及び (ii) で表される脂肪族スルホン酸の銀塩、例えばメタンスルホン酸銀、スルホコハク酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、或いは一般式 (iii) で表される芳香族スルホン酸の銀塩、例えばp-トルエンスルホン酸銀、スルホ安息香酸銀などを単独又は適宜混合して使用できる。

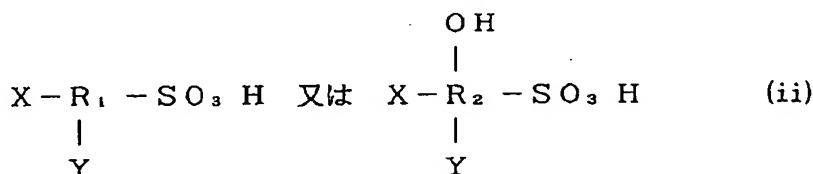
【0012】・一般式 (i)



【ここで、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基を表し、 X は水素、水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、カルボキシル基又はスルホン酸基を表し、そしてアルキル基の任意の位置にあつてよく、 n は0～3の整数である。】

30 ・一般式 (ii)

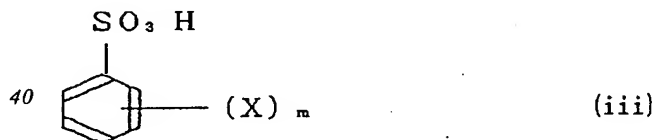
【化9】



【ここで、 R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基を表し、 R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキレン基を表し、水酸基はアルキレン基の任意の位置にあつてよく、 X は塩素及びフッ素のハロゲンを表し、アルキル基及びアルキレン基の水素と置換された塩素又はフッ素の置換数は1からアルキル基又はアルキレン基に配位したすべての水素が飽和置換されたものまでを表し、置換されたハロゲン種は1種類又は2種類であり、塩素又はフッ素の置換基は任意の位置にあつてよい。 Y は水素又はスルホン酸基を表し、 Y で表されるスルホン酸基の置換数は0から2の範囲にある。】

・一般式 (iii)

【化10】



【ここで、 X は水酸基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルデヒド基、カルボキシル基、ニトロ基、メルカプト基、スルホン酸基又はアミノ基を表し、或いは2個の X はベンゼン環と一緒にナフタリン環を形成でき、 m は0～3の整数である。】

【0013】銀化合物の使用量は、銀分として0.05～10g/l 程度が適当であり、好ましくは0.1～5

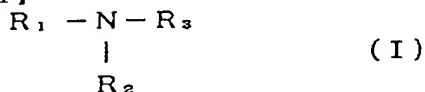
50 g/l 程度とする。ただし、銀含有量の多い錫-銀合金

めっき皮膜を得ようとする場合には、これに限定されるものではなく、概ね50g/l程度の銀濃度とすることができる。

【0014】2価の錫イオンの錯化剤としては、ピロリン酸イオン、グルコン酸イオン、クエン酸イオンの1種又は2種以上が単独又は適宜混合して使用できる。また、1価の銀イオンの錯化剤としてヨウ素イオンが使用される。錫イオンに対する錯化剤であるピロリン酸イオン、グルコン酸イオン又はクエン酸イオンの供給は、公知のものがいずれも使用でき、酸、アルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは錫又は銀塩などを単独又は適宜混合して添加することができる。それらの使用量は、錯化剤の種類に応じて適宜選択されるが、浴中の錫分1モルに対して1~20モル程度が適当であり、好ましくは2~15モル程度である。また、銀イオンに対する錯化剤であるヨウ素イオンの供給は、公知のものがいずれも使用でき、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、錫塩、或いは銀塩或いはヨウ化水素酸などを単独又は適宜混合して添加することができる。その使用量は、銀イオンの5~1000倍を使用し、好ましくは10~600倍を使用する。

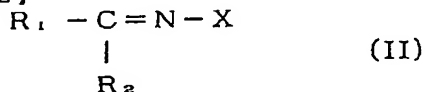
【0015】本発明の電気めっき浴は、上述の溶液に、さらに、硝酸イオン及び/又は下記一般式(I)

【化11】



【ここで、R₁、R₂、及びR₃はそれぞれ独立に、水素、メチル基、エチル基又は(CH₂)_n-CH(R₄)(OH)を表し、R₁、R₂、及びR₃の内、少なくとも一つは(CH₂)_n-CH(R₄)(OH)である。R₄は、水素又はメチル基を表し、nは1又は2の整数を表す。】で表わされるアミンアルコール類及び(又は)下記一般式(II)

【化12】



【ここで、R₁はフェニル基、ピリジル基、スチリル基、アルキル基(C₁~C₅)、アシル基(C₁~C₅)又は-C(CH₃)=NOHを表し、該フェニル基、ピリジル基及びスチリル基の水素はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルデヒド基、メトキシ基又はニトロ基で置換されていてもよい。R₂は水素、アルキル基(C₁~C₅)又はφ-C(OH)H-(ここで、φはフェニル基である)を表す。Xはヒドロキシル基又はスルホン酸基を表す。】で表わされるオキシム若しくはスルファミン酸類から選ばれた化合物の1種又は2種以上を添加することの特徴とする非シアン錫-銀合金めっき浴である。

【0016】硝酸イオンの供給は、公知のものがいずれも使用でき、硝酸、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、銀塩などを単独又は適宜混合して添加することができる。その使用量は、硝酸イオンとして1g/l~200g/lを使用し、好ましくは、3g/l~100g/lを使用する。また、アミンアルコール類は、上記(I)で表したものが使用でき、具体的には、N-メチルエタノールアミン、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、1-(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、3-(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを単独又は適宜混合して添加することができる。その使用量は、銀イオンに対して、10~1000倍を使用し、好ましくは、30~600倍を使用する。硝酸イオン及びアミンアルコールはともに、該範囲を越える過剰の添加は析出物外観を黒っぽくし、一方、不足の場合にはエッジ部の析出物を平滑化、緻密化するという所期の目的を達成しない。また、硝酸イオンについては、該範囲を越える過剰の使用は銅系素地を腐食するという新たな問題を生じる可能性がある。さらに、オキシム又はスルファミン酸類は、上記の式(II)で表したものが使用でき、具体的には、ベンズアルデヒドオキシム、アセトフェノンオキシム、サリチルアルデヒドオキシム、ベンゾイン-α-オキシム、2-ピリジンカルバアルデヒドオキシム、アセトアルデヒドオキシム、プロピオンアルデヒドオキシム、アセトキシム、ピルバルデヒド-1-オキシム、ジメチルグリオキシム、ベンズアルデヒドとスルファミン酸との反応生成物、桂皮アルデヒドとスルファミン酸との反応生成物などを単独又は適宜混合して添加することができる。その使用量は、0.005~5g/lで、さらに好ましくは0.01~3g/lを使用する。過剰の添加はコゲ状の外観となり、一方、添加の不足はエッジ部の析出物を平滑化、緻密化するという所期の目的を達成しない。

【0017】また、本発明のめっき浴では、めっき液の電気伝導度を向上し、浴電圧を低くするために、電導塩を添加することができる。電導塩には、公知のものが使用でき、例えば、塩化カリウム、塩化アンモニウムなどを単独又は適宜混合して使用できる。電導塩の使用量は、5~50g/l程度が適当であり、好ましくは10~20g/l程度添加される。

【0018】さらに、本発明のめっき浴では、浴のpH変動を少なくするために、pH緩衝剤を添加することができる。緩衝剤には、公知のものが使用でき、例えば、リン酸、酢酸、硼酸、酒石酸のそれぞれナトリウム、カリウムおよびアンモニウムの塩さらには多塩基酸の場合には、水素イオンを含む酸性塩などを単独又は適宜混合して使用できる。pH緩衝剤の使用量は、5~50g/l程度が適当であり、好ましくは10~20g/l程度

添加される。pH緩衝剤は当然電解質であるので、pH緩衝剤の添加をもって電導塩としての役割を担わせてもよい。

【0019】本発明のめっき浴では、2価の錫イオンの自然酸化を抑制するために、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤には、公知のものが使用でき、例えば、レゾールシノール、ピロカテコール、ヒドロキノン、フロログリシノール、ピロガロール、ヒドラジン、アスコルビン酸などを単独又は適宜混合して使用できる。酸化防止剤の使用量は、0.05~50g/l程度が適当であり、好ましくは0.1~10g/l添加される。本発明のめっき浴の各成分濃度は、バレルめっき、ラックめっき、連続めっき等に対応して、前記の範囲内にて任意に選択することができる。

*

塩化第一錫

ヨウ化銀

ピロリン酸カリウム

ヨウ化カリウム

pH

0.195 mol/l

0.005 mol/l

0.55 mol/l

2.0 mol/l

9

比較例2

塩化第一錫

ヨウ化銀

ピロリン酸カリウム

ヨウ化カリウム

pH

0.18 mol/l

0.02 mol/l

0.55 mol/l

2.0 mol/l

9

比較例3

メタンスルホン酸錫

ヨウ化銀

ピロリン酸カリウム

ヨウ化カリウム

界面活性剤 (ジメチルヤシ油アルキルベタイン)

pH

0.195 mol/l

0.005 mol/l

0.6 mol/l

2.0 mol/l

10 g/l

5

【0022】実施例としてアミンアルコール又は/及び硝酸イオンを含む下記組成を有する錫-銀合金めっき浴を調製した。めっき条件及び工程は比較例と同様として

メタンスルホン酸錫

ヨウ化銀

ピロリン酸カリウム

ヨウ化カリウム

トリエタノールアミン

pH

0.195 mol/l

0.005 mol/l

0.6 mol/l

2.0 mol/l

0.4 mol/l

5

【0024】実施例2

硫酸錫

硫酸銀

ピロリン酸カリウム

ヨウ化カリウム

硝酸カリウム

pH

0.20 mol/l

0.02 mol/l

0.4 mol/l

1.5 mol/l

20 g/l

4.5

【0025】実施例3

50

*【0020】

【実施例】次に実施例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら数例によって限定されるものではなく、前述した目的に沿ってめっき浴の組成及びめっき条件は適宜、任意に変更することができる。比較例としてアミンアルコール又は硝酸イオンを含まない下記組成を有する錫-銀合金めっき浴を調製した。得られた浴を用いて、電流密度2.0A/dm²、めっき時間5分、温度25℃でめっきした。試料は、0.3×30×25mmの銅板とし、バフ研磨→ベンジン脱脂→電解脱脂→水洗→5%硫酸浸漬→水洗→錫-銀合金めっき→水洗→乾燥の工程でめっきを行い、めっき外観を評価した。

10

【0021】比較例1

0.195 mol/l

0.005 mol/l

0.55 mol/l

2.0 mol/l

9

20

0.18 mol/l

0.02 mol/l

0.55 mol/l

2.0 mol/l

9

めっきを施した後、めっき外観を評価した。

【0023】実施例1

0.195 mol/l

0.005 mol/l

0.6 mol/l

2.0 mol/l

0.4 mol/l

5

11

塩化錫	0.15	mol/l
塩化銀	0.003	mol/l
グルコン酸ナトリウム	0.9	mol/l
ヨウ化カリウム	1.5	mol/l
トリエタノールアミン	0.15	mol/l
硝酸	100	g/l
pH	4.5	

【0026】実施例4

メタンスルホン酸錫	0.195	mol/l
ヨウ化銀	0.005	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.6	mol/l
ヨウ化カリウム	2.0	mol/l
トリエタノールアミン	0.39	mol/l
硝酸アンモニウム	1	g/l
サリチルアルデヒドオキシム	0.01	g/l
ハイドロキノン	0.05	g/l
pH	5	

【0027】実施例5

ピロリン酸錫	0.30	mol/l
ピロリン酸銀	0.005	mol/l
ピロリン酸カリウム	0.30	mol/l
ヨウ化カリウム	2.0	mol/l
N-メチルエタノールアミン	0.3	mol/l
硝酸カリウム	10	g/l
サリチルアルデヒドオキシム	3	g/l
アスコルビン酸	10	g/l
pH	5	

【0028】実施例6

メタンスルホン酸錫	0.15	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.005	mol/l
クエン酸カリウム	0.6	mol/l
ヨウ化カリウム	1.0	mol/l
2-ジェチルアミノエタノール	0.15	mol/l
硝酸カリウム	10	g/l
塩化カリウム	20	g/l
pH	5	

【0029】実施例7

メタンスルホン酸錫	0.10	mol/l
メタンスルホン酸銀	0.001	mol/l
ピロリン酸カリウム	1.0	mol/l
ヨウ化カリウム	0.8	mol/l
トリエタノールアミン	0.6	mol/l
硝酸ナトリウム	1	g/l
リン酸2水素1ナトリウム	10	g/l
pH	5	

【0030】上記比較例及び実施例の各めっき浴から得られためっき皮膜の外観は下記の通りであった。比較例1及び2においては、試料中央部は外観が灰白色のめっき皮膜が得られたが、エッジ部には瘤状又は針状の析出物が認められた。比較例3においては、界面活性剤の添

加によって、試料中央部の外観は比較例1及び2よりも均一性に優れていたが、エッジ部には比較例1及び2と同様、瘤状又は針状の析出物が認められた。これらに対して、実施例1～6に示した浴を用いてめっきを施した試料には、エッジ部においても瘤状又は針状の析出物が

13

認められず、めっき対象物の全面を良好なめっき皮膜で被覆することができた。

【0031】

【発明の効果】この発明に係る錫－銀合金めっき浴は、従来の浴に比べて、めっき対象物のエッジ部を含む全面

(8)

14

特開平10-36995

にわたって、平滑で緻密な錫－銀合金めっき皮膜が非シアン系の浴から得られるものであり、錫－鉛はんだに代替する錫－銀はんだに対応可能な表面処理を提供するものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record -**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.